



Universidad
Carlos III de Madrid

Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales
e Ingeniería Química

PROYECTO FIN DE CARRERA

DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DE UN SISTEMA DE MEDIDA DE
PERMEABILIDAD DE GAS DE MEMBRANAS DE INTERCAMBIO
PROTÓNICO PARA PILAS DE COMBUSTIBLE

Autor: Pastor Hernández, Arturo

Tutor: Varez Álvarez, Alejandro

Leganés, 19 de mayo de 2017

Título: Diseño y construcción de un sistema de medida de permeabilidad de gas de membranas de intercambio protónico para pilas de combustible .

Autor: Pastor Hernández, Arturo

Director: Várez Álvarez, Alejandro

EL TRIBUNAL

Presidente: _____

Vocal: _____

Secretario: _____

Realizado el acto de defensa y lectura del Proyecto Fin de Carrera el día __ de _____ de 20__ en Leganés, en la Escuela Politécnica Superior de la Universidad Carlos III de Madrid, acuerda otorgarle la CALIFICACIÓN de

VOCAL

SECRETARIO

PRESIDENTE

Resumen

El presente trabajo trata de diseñar y construir un sistema de medida de permeabilidad de gas de membranas de intercambio protónico para pilas de combustible poliméricas.

La permeabilidad se medirá por diferencia de presión entre dos cavidades separadas entre sí por una membrana de intercambio protónico.

Se realizarán ensayos de validación con diferentes materiales poliméricos en forma de película delgada.

Abstract

This work tries to design and build a gas permeability measuring system through proton exchange membranes for fuel polymeric cells.

Permeability will be measure by pressure differential between two cavities, which are separated from each other by a proton exchange membrane.

Validation tests will be performing with different polymeric materials in a thin film form.

Índice general

Contenido

1. CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS	9
Introducción.....	9
Pila de combustible.....	9
<i>Definición general de una pila de combustible</i>	<i>9</i>
<i>Esquema general de una pila de combustible tipo PEM</i>	<i>11</i>
<i>Funcionamiento de una pila de combustible tipo PEM.....</i>	<i>12</i>
<i>Aplicaciones de la pila de combustible.....</i>	<i>14</i>
Membrana de Intercambio Protónico. Electrolito	15
<i>Definición general de una membrana de intercambio protónico.....</i>	<i>15</i>
<i>Funcionamiento de la membrana polimérica</i>	<i>16</i>
<i>Fenómeno de las corrientes internas ("Crossover").....</i>	<i>17</i>
<i>Tipos de membranas poliméricas en pilas de combustible.....</i>	<i>18</i>
<i>Permeabilidad de las membranas</i>	<i>22</i>
Objetivos.....	22
2. CAPÍTULO 2. DISEÑO DE LA CÉLULA DE MEDIDA.....	23
Introducción.....	23
Diseño de la célula de medida	23
3. CAPÍTULO 3. MEDIDAS DE PERMEABILIDAD DE GAS DE MEMBRANAS DE INTERCAMBIO PROTÓNICO PARA PILAS DE COMBUSTIBLE	27
Ensayo normalizado.....	27
Principio del método.....	27
Aparatos y materiales	28
Muestras.....	30
Procedimiento operatorio	31
Cálculo y expresión de los resultados teóricos	34
Cálculo y expresión de los resultados experimentales	35
Comparación de los valores de permeabilidad obtenidos con los teóricos	40
4. CAPÍTULO 4. PRESUPUESTO.....	41
5. CAPÍTULO 5. PLANIFICACIÓN DEL PROYECTO REALIZADO	44
6. CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES Y LÍNEAS FUTURAS	45
Conclusiones	45
Líneas futuras.....	45
7. REFERENCIAS	46

Índice de figuras

Figura 1. Pila de combustible	9
Figura 2. Pila de combustible tipo PEM.....	11
Figura 3. Esquema general de una pila PEM.....	12
Figura 4. Esquema de funcionamiento para una PC tipo PEM	13
Figura 5. Pilas de combustible para generación de energía portátil	14
Figura 6. Pilas de combustible para generación estacionaria de energía	14
Figura 7. Pilas de combustible que aportan energía para el transporte	15
Figura 8. Membrana polimérica de intercambio protónico	15
Figura 9. Membrana polimérica en una PEMFC [1].....	16
Figura 10. Estructura química del Nafion [2]	19
Figura 11. Estructura química del Aquivion.....	20
Figura 12. Boceto de la célula de medida en su diseño	23
Figura 13. Vistas acotadas (Alzado – Planta – Perfil izqdo.)	24
Figura 14. Célula de medida.....	24
Figura 15. Tornillos, tuercas y abrazaderas utilizadas en la sujeción de la célula.....	25
Figura 16. Orificio central para el amarre de conductos.....	25
Figura 17. Punto de unión dónde se coloca la muestra de membrana	25
Figura 18. Juntas tóricas	26
Figura 19. Carbón poroso	26
Figura 20. Esquema disposición de los elementos de la célula de medida [16]	27
Figura 21. Sensores de presión	29
Figura 22. Lector digital de presión	29
Figura 23. Bomba de vacío.....	30
Figura 24. Toma de aire comprimido.....	30
Figura 25. Muestra, membrana polimérica	30
Figura 26. Se aplica vacío en la cámara 2	31
Figura 27. El gas fluye de la cámara 1 a la 2.....	32
Figura 28. Monitorización y medida de las presiones.....	32
Figura 29. Resumen de actividades	44
Figura 30. Desglose de las tareas.....	44

Índice de tablas

Tabla 1. Espesores y volúmenes de membrana expuestos al gas.....	36
Tabla 2. Presiones de partida en cada ensayo	36
Tabla 3. Presión cámara 2 (Nafion 212)	36
Tabla 4. Presión cámara 2 (Nafion 115)	36
Tabla 5. Presión cámara 2 (SPSU + 10%Perovskita).....	37
Tabla 6. Presión cámara 2 (Bolsa indeterminada).....	37
Tabla 7. Diferencia de presión en el tiempo (Nafion 212).....	37
Tabla 8. Diferencia de presión en el tiempo (Nafion 115).....	37
Tabla 9. Diferencia de presión en el tiempo (SPSU + 10%Perovskita).....	38
Tabla 10. Diferencia de presión en el tiempo (Bolsa indeterminada)	38
Tabla 11. Número de moles de gas (Nafion 212 y Nafion 115)	38
Tabla 12. Número de moles de gas (SPSU + 10%Perovskita y Bolsa indeterminada)	38
Tabla 13. Diferencia de presión (Nafion 212 y Nafion 115).....	39
Tabla 14. Diferencia de presión (SPSU + 10%Perovskita y Bolsa indeterminada).....	39
Tabla 15. Coeficiente de Permeabilidad (Nafion 212 y Nafion 115).....	39
Tabla 16. Coeficiente de Permeabilidad (SPSU + 10%Perovskita y Bolsa indeterminada).....	39
Tabla 17. Coste de Prototipo.....	41
Tabla 18. Coste de medida	42

Capítulo 1. Introducción y objetivos

Introducción

El presente proyecto trata de diseñar y construir un sistema de medida de permeabilidad de gas de membranas de intercambio protónico. Estas membranas, entre otras aplicaciones, son utilizadas en pilas de combustible ya que son capaces de permitir únicamente el paso de protones sin la necesidad de recurrir a un circuito eléctrico externo.

Dicho sistema se utilizará para realizar ensayos de validación de medidas de permeabilidad de las membranas a aire atmosférico. Estas membranas deben cumplir unos límites de permeabilidad para evitar el fenómeno de las corrientes internas y el efecto “crossover”.

Pila de combustible

Definición general de una pila de combustible

La pila de combustible es un dispositivo electroquímico capaz de convertir directamente la energía química almacenada en sustancias químicas, en una corriente eléctrica [1].

Lo más destacado de este tipo de dispositivo, y por lo que resulta más interesante, es que realiza dicha conversión sin pasar por otros tipos de energía (térmica, mecánica o magnética) y sin la necesidad de ningún proceso de combustión, ya que la oxidación del combustible y la reducción del comburente se producen en lugares físicos distintos [2].

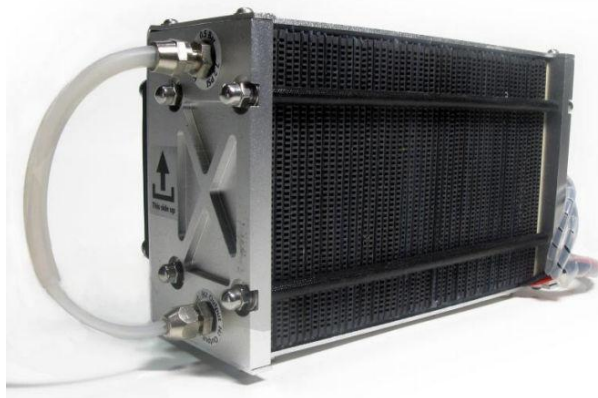


Figura 1. Pila de combustible

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

La principal diferencia de las pilas de combustible con los motores de combustión es la transformación que sufre la energía. En los motores de combustión la energía contenida en el combustible pasa por varias transformaciones antes de convertirse en electricidad [2]:

E. Química \rightarrow E. Térmica \rightarrow E. Mecánica \rightarrow E. Eléctrica

Por su parte, la pila de combustible transforma directamente la energía contenida en el combustible en electricidad:

E. Química \rightarrow E. Eléctrica

Por tanto, la pila de combustible no está sometida a las restricciones que imponen la segunda ley de la termodinámica y el ciclo de Carnot, ya que la pila de combustible no sigue un ciclo termodinámico [1].

Esto hace que el rendimiento de la pila de combustible sea superior al de los motores de combustión, debido a que se ahorran el paso de energía térmica a mecánica que disminuye rendimiento, consiguiendo así un aprovechamiento más eficiente de los combustibles.

En este punto, debemos prestar atención a la diferencia entre celda y pila de combustible. El término “pila” de combustible está asociado al término inglés “Fuel Cell Stack”, cuya traducción literal es “Apilamiento de Celdas de Combustible”. Por tanto, la pila de combustible es un sistema formado por un apilamiento de celdas. La necesidad de este apilamiento reside en conseguir la tensión y potencia necesarias en el sistema [3].

Las ventajas de una pila de combustible frente a otros sistemas de generación de energía eléctrica, son las siguientes [1]:

- ✓ Mayor rendimiento (~60%)
- ✓ Mayor ahorro energético.
- ✓ Utilización de energía no contaminante.
- ✓ No origina ruidos.
- ✓ Mayor facilidad de utilización gracias a su construcción modular.
- ✓ No necesitan refrigeración
- ✓ Mayor diversidad de combustibles.

Aunque los principios básicos del funcionamiento de las pilas de combustible son los mismos, se han desarrollado numerosas variedades para aprovechar distintos electrolitos y así, las pilas se logran adaptar mejor a distintas aplicaciones.

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

Los diferentes tipos de pilas de combustible se pueden clasificar en función del tipo de electrolito empleado [4]:

- Pilas de Membrana de Intercambio Protónico
- Pilas de Metanol Directo
- Pilas de combustible de Ácido fosfórico
- Pilas de combustible de Carbonato fundido
- Pilas de combustible de Óxido Sólido, etc.

En este proyecto nos vamos a centrar en las Pilas de Membrana de Intercambio Protónico (PEMFC, Proton Exchange Membrane Fuel Cell).

Esquema general de una pila de combustible tipo PEM

La Pila de Combustible de Membrana de Intercambio Protónico usa como electrolito una membrana polimérica [2].



Figura 2. Pila de combustible tipo PEM

A continuación se muestra el esquema general de una pila de este tipo [5]:

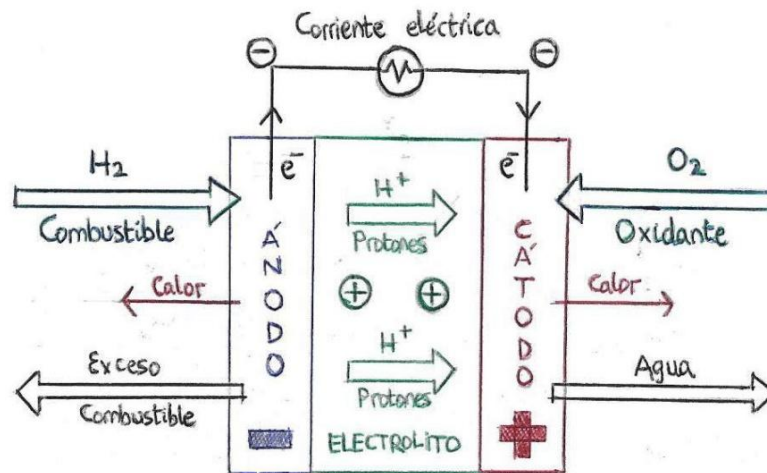


Figura 3. Esquema general de una pila PEM

Como se ve en la figura, la pila de combustible consta de dos electrodos. Un electrodo negativo o ánodo, por donde circula el combustible (hidrógeno), y otro positivo o cátodo, por el que circula el oxidante (oxígeno, aire atmosférico).

El ánodo y el cátodo se mantienen separados por una membrana polimérica. Además, está presente un catalizador, generalmente platino, que facilita la separación del hidrógeno en electrones y protones, los cuales siguen distintos caminos hacia el cátodo. Esto se consigue gracias a la membrana polimérica [6].

Por tanto, la membrana tiene una doble función:

- i. Actuar como aislante electrónico
- ii. Actuar como un excelente conductor de iones hidrógeno (protones).

Funcionamiento de una pila de combustible tipo PEM

Las reacciones que tienen lugar en los electrodos son las siguientes [7]:

- ✓ Ánodo: $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$
- ✓ Cátodo: $\frac{1}{2} \text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$

En el ánodo se produce la reacción de oxidación del combustible (hidrógeno). Gracias al catalizador (Pt), se lleva a cabo la conversión del hidrógeno en protones y electrones. Los electrones no son capaces de atravesar el electrolito (membrana polimérica), por lo que se ven forzados a atravesar un circuito externo.

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

Los protones, resultantes de la oxidación, son capaces de atravesar el electrolito para llegar al cátodo, lugar en el que se produce la reacción de reducción.

La sustancia oxidante (aire atmosférico, oxígeno) se reduce, ganando los electrones obtenidos en el ánodo y se recombina con los cationes correspondientes, formando así una especie neutra. Dicha especie depende del tipo de pila y del combustible que utilice, en nuestro caso agua [6].

En la siguiente figura se describe el funcionamiento de una pila de combustible tipo PEM [7]:

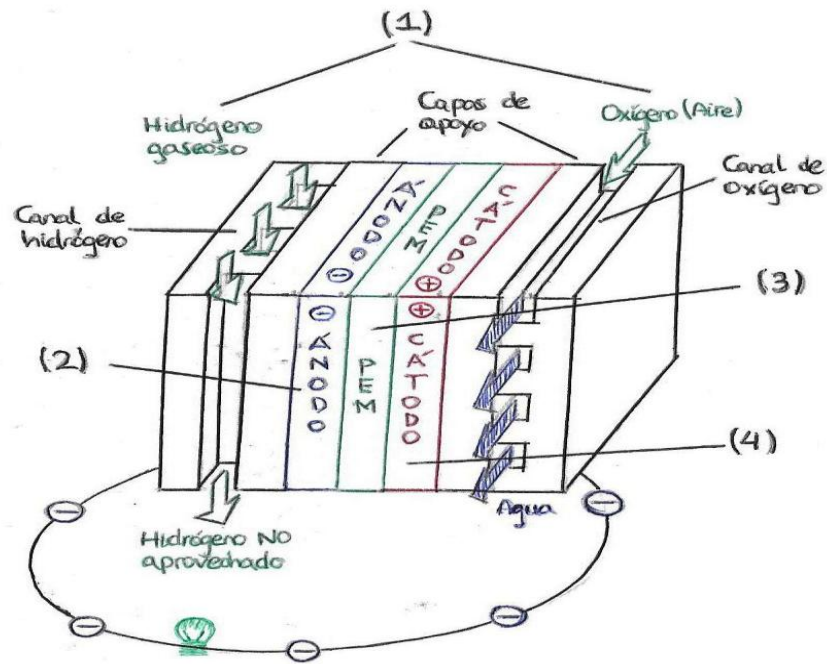


Figura 4. Esquema de funcionamiento para una PC tipo PEM

Los procesos que ocurren en su funcionamiento son los siguientes [2]:

1. Se suministra el combustible (hidrógeno gaseoso) a través de los canales del ánodo en un lado de la pila. Mientras, el oxidante (oxígeno) es suministrado al cátodo en el lado opuesto.
2. En el ánodo, un catalizador de Pt provoca un aumento de la velocidad de las reacciones químicas, y hace que el hidrógeno se disocie en iones positivos (protones) y negativos (electrones).
3. El electrolito de membrana polimérica solo permite que los protones sean capaces de llegar al cátodo sin la necesidad de recurrir a un circuito eléctrico externo. Por su parte, los electrones deben viajar a través de un circuito eléctrico externo hacia el cátodo, creando una corriente eléctrica.
4. En el cátodo, los electrones y protones se combinan con el oxígeno, proveniente del aire atmosférico, generando agua, la cual fluye fuera de la célula.

Aplicaciones de la pila de combustible

Las pilas de combustible se pueden utilizar en tres áreas diferenciadas [6][8]:

I. Generación de energía portátil

Se trata de células de combustible diseñadas para utilizarse en movimiento como unidades de energía auxiliar (APU, Auxiliary Power Units).

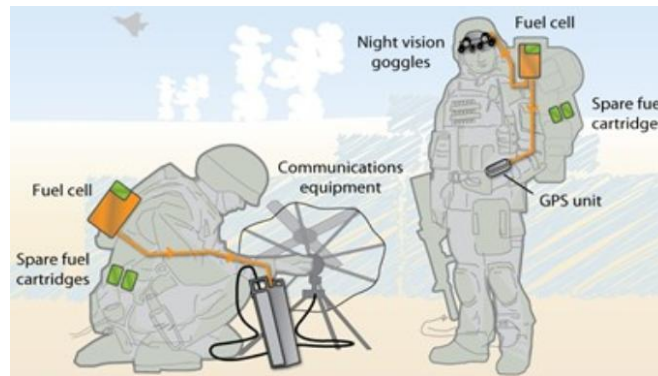


Figura 5. Pilas de combustible para generación de energía portátil

Se usan tanto en aplicaciones militares (equipamiento para comunicaciones, etc.) como en productos electrónicos cotidianos (portátiles, cámaras, reproductores de mp3, etc.).

II. Generación estacionaria de energía

Este tipo de células de combustible son diseñadas para aportar electricidad en aplicaciones que no requieren movimiento, como en la co-generación (energía y calor combinado, CHP, Combined Heat and Power), sistemas de energía no interrumpible (UPS, Uninterruptible Power Systems) y unidades de energía primaria.

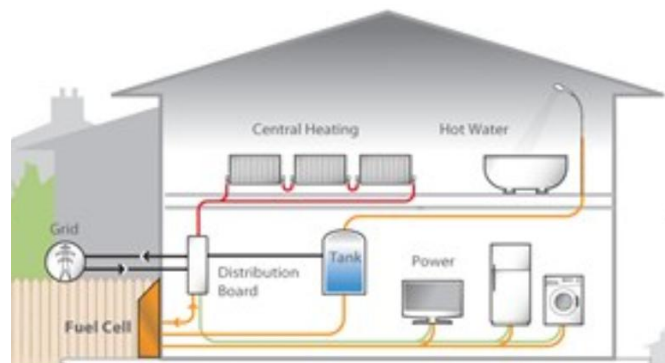


Figura 6. Pilas de combustible para generación estacionaria de energía

Este tipo de aplicaciones se pueden encontrar en las instalaciones eléctricas y calefactoras de una vivienda (para dar energía a los electrodomésticos, en la distribución del agua caliente, etc.).

III. Energía para transporte

Las células de combustible utilizadas para el transporte son unidades que aportan energía propulsora a un vehículo, directa o indirectamente.

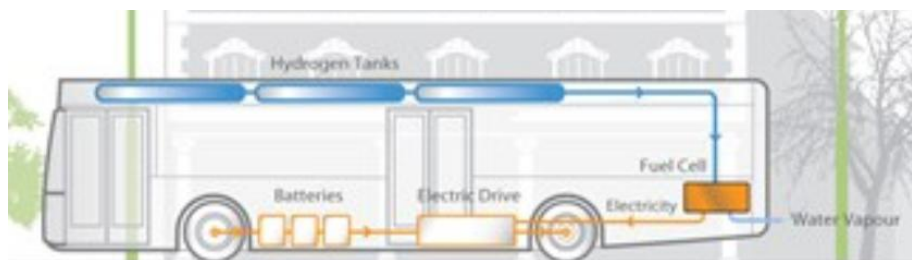


Figura 7. Pilas de combustible que aportan energía para el transporte

Esto incluye: montacargas del aeropuerto para distribución de maletas, vehículos de dos y tres ruedas ('scooters', etc), vehículos ligeros (coches, furgonetas, etc), vehículos pesados (autobuses, camiones, etc.), barcos, aviones, etc.

Membrana de Intercambio Protónico. Electrolito

Definición general de una membrana de intercambio protónico

Desde los comienzos de la pila de combustible, la función que desempeñaba la membrana era la de proporcionar una barrera a los gases reactantes, y al mismo tiempo una buena conductividad iónica [9].

En las primeras aplicaciones se utilizaron ácidos fuertes para proporcionar contacto entre las membranas y las superficies catalíticas, pero en posteriores desarrollos se demostró que las celdas individuales mostraban un mejor funcionamiento sin la presencia de ácidos, debido, fundamentalmente, a problemas de corrosión [2].

Como resultado a diversos estudios, las actuales pilas tipo PEM solo utilizan como electrolito la propia membrana hidratada.



Figura 8. Membrana polimérica de intercambio protónico

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

Esta membrana debe poseer una alta conductividad protónica y una baja permeabilidad a gas para así conseguir la mejor densidad de potencia y eficiencia de la pila de combustible [10].

En general, un electrolito común es una sustancia que se disocia en iones cargados positiva y negativamente en presencia de agua, haciendo que la solución acuosa sea conductora de la electricidad debido al propio movimiento de los iones.

En el caso de las pilas PEM el electrolito es un tipo de plástico, similar en apariencia a las películas usadas en el ámbito doméstico para envolver alimentos, siendo el Nafion el material más utilizado [3].

Funcionamiento de la membrana polimérica

La membrana polimérica de intercambio protónico posee una doble característica que la hace indispensable. Actúa como un buen conductor iónico y, al mismo tiempo, como un buen aislante eléctrico.

Esto hace que los protones sean capaces de atravesarla, pero no así los electrones. Debido a esta propiedad aislante, los electrones producidos en el ánodo del dispositivo deben desplazarse a través de un circuito externo para poder llegar al cátodo y alimentar así a la carga con la que interesa trabajar [6].

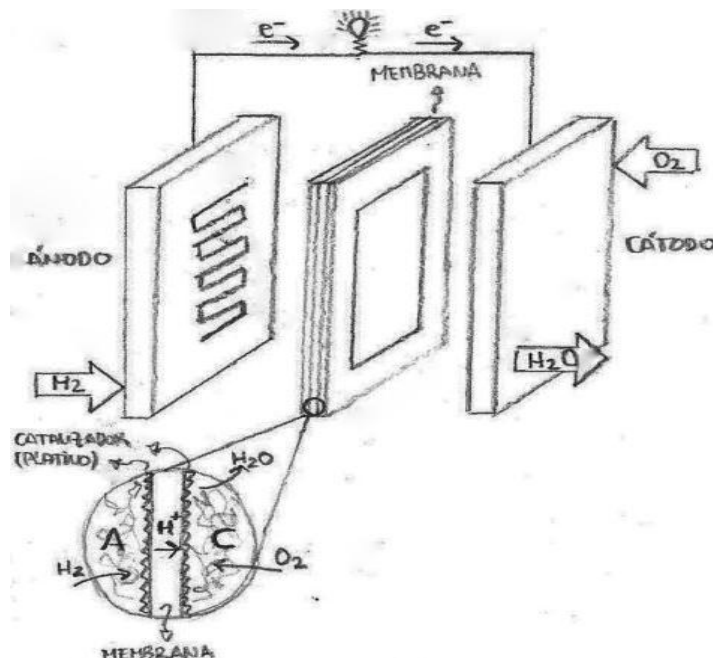


Figura 9. Membrana polimérica en una PEMFC [1]

El electrolito de las pilas PEM muestra una peculiaridad, ya que para el correcto funcionamiento de todo el dispositivo la membrana debe mantenerse hidratada. Esto se debe a que el agua absorbida por ella hace que los iones negativos queden retenidos, mientras que solo los iones positivos contenidos en la membrana son móviles y libres para llevar la carga positiva desde el ánodo hasta el cátodo.

En las pilas de combustible tipo PEM los iones positivos son iones de hidrógeno o protones, por ello se le denomina “Membrana de Intercambio de Protones”. Este flujo de cargas positivas en una única dirección dentro de la pila de combustible es esencial para su correcto funcionamiento, ya que sin este circuito exterior, la conexión entre los electrodos y la carga permanecería abierta sin circular corriente [2].

Aunque por requerimientos del diseño de las pilas de combustible, las membranas de electrolito son muy delgadas (<100micras), constituyen un medio muy efectivo de separación entre los gases reactantes, ya que son capaces de mantener separados el hidrógeno (combustible) del oxígeno (oxidante), lo que representa una característica fundamental para el buen funcionamiento de la pila [6].

Fenómeno de las corrientes internas (“Crossover”)

Aunque la membrana polimérica debería ser prácticamente impermeable a los gases reactantes, puede ocurrir que cierta cantidad de hidrógeno se filtre a través de la membrana, al tratarse de una molécula muy pequeña. Esto es lo que se denomina efecto “crossover”. Además, dado que cada molécula de hidrógeno contiene dos electrones, se pierden dos electrones en la generación de corriente eléctrica que atraviesa el circuito externo. Esto es lo que se denomina fenómeno de las corrientes internas [5].

En un principio, esta pérdida de electrones se puede considerar despreciable mientras la pila de combustible está generando potencia, ya que la cantidad de hidrógeno que atraviesa la membrana polimérica es varios órdenes de magnitud inferior al consumo. Sin embargo, cuando el circuito eléctrico está abierto, o cuando la demanda de corriente es muy pequeña, estas pérdidas pueden resultar bastante perjudiciales [11].

De este modo, tanto los electrones como las moléculas de combustible pueden atravesar la membrana y llegar al cátodo, con lo que reaccionarían con el oxígeno allí presente sin producir ningún tipo de corriente eléctrica. La consecuencia más inmediata de todo esto es que la tensión de cada célula a circuito abierto es inferior a la esperada, y ésta consumiría combustible sin estar produciendo electricidad.

Aunque el efecto crossover y la corriente interna son considerados fenómenos equivalentes, tienen un significado físico muy distinto en las pilas de combustible. La pérdida de electrones se produce después de haber tenido lugar la reacción electroquímica, mientras que el hidrógeno que atraviesa la membrana no participa en la reacción que se produce en el ánodo, de modo que la corriente que circula por el circuito externo será la misma que la obtenida en la reacción electroquímica [5].

Por lo tanto, una vez que el hidrógeno haya atravesado la membrana y haya reaccionado con el oxígeno del cátodo para formar agua, se producirá un efecto de disminución de potencial en el cátodo y, al mismo tiempo, en la pila.

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

El efecto crossover del hidrógeno es función de la permeabilidad de la membrana polimérica y de su espesor. Cuanto mayor sea la permeabilidad de la membrana mayor será la probabilidad de que aparezca el efecto “crossover”. Con el espesor ocurre lo contrario, a mayor grosor de la membrana menor probabilidad de que se produzca el efecto [5].

Existen algunas posibilidades para reducir este problema. Una de ellas es conseguir un mayor rendimiento de reacción anódica, para ello, la utilización de nuevos y más óptimos catalizadores que ayuden al Pt a aumentar la eficiencia de dicha reacción sería una posible solución. Otra posibilidad sería sustituir la membrana de Nafion total o parcialmente, por otra de mejor comportamiento [3].

Por otra parte, también podría existir la posibilidad de que el oxígeno traspasara la membrana polimérica hasta llegar al ánodo, degenerando en los mismos problemas de crossover explicados anteriormente. Sin embargo, las posibilidades de que esto ocurra son mucho menores que en el caso del hidrógeno, ya que la molécula de oxígeno es de mayor tamaño que la del hidrógeno [5].

Tipos de membranas poliméricas en pilas de combustible

Nafion. Membrana polimérica más utilizada

Hoy en día, las membranas más empleadas en las pilas de combustible son membranas poliméricas formadas por un ionómero perfluorosulfonado, de entre los que destaca el ácido sulfónico fluorado, conocido comercialmente como Nafion®, que es un derivado del Teflón [12].

El Teflón (Politetrafluoroetileno, o PTFE), es un polímero resistente al ataque químico y fuertemente hidrófobo. Esta propiedad es en la que se basa su utilización en la construcción de electrolitos para pilas de combustible, consiguiendo eliminar el agua obtenida en la oxidación del hidrógeno, evitando así el encharcamiento del mismo [2].

El Nafion posee una alta estabilidad mecánica, térmica y química, a la vez que una alta conductividad iónica, propiedades notables como membrana para pilas de combustible [10].

Para preparar el electrolito, se necesita otra fase adicional. El polímero PTFE base se sulfona. En uno de los lados de la cadena se añade un grupo sulfónico (HSO_3). Este grupo se enlaza iónicamente, obteniéndose al final de la cadena lateral un ion SO_3^- [13].

Por tanto, esta membrana se caracteriza por un esqueleto perfluorosulfonado tipo PTFE (politetrafluoroetileno) con cadenas laterales terminadas en grupos sulfonato:

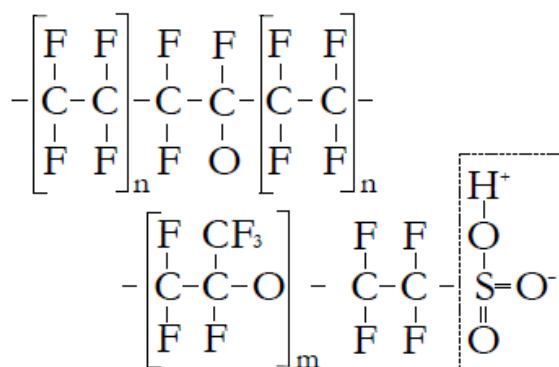


Figura 10. Estructura química del Nafion [2]

Como vemos en la figura anterior, una membrana típica de Nafion® presenta tres regiones características [2]:

- 1) Esqueleto fluorocarbonado con cientos de unidades $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$
- 2) Cadenas laterales, $\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$, las cuales conectan el esqueleto molecular a la tercera región.
- 3) Grupos iónicos, los cuales consisten de ácido sulfónico, SO_3H^+ .

Debido a la presencia de estos iones, SO_3^- y H^+ , se produce una fuerte atracción entre los iones positivos y negativos de cada molécula. Dicha atracción provoca la formación de agrupamientos dentro de la estructura del material. Así, el Nafion posee zonas hidrofílicas en una estructura hidrofóbica [3].

La región hidrófila, localizada alrededor de los agregados de las cadenas laterales sulfonadas, puede absorber grandes cantidades de agua, de manera que dentro de estas regiones hidratadas los protones son débilmente atraídos por los grupos SO_3^- , y gracias a ellos son capaces de desplazarse [3].

Por lo tanto, las membranas de Nafion poseen una serie de características que las hacen indispensables:

- ✓ Extraordinaria estabilidad química y térmica.
- ✓ Gran resistencia a agentes oxidantes o reductores.
- ✓ Posibilidad de trabajar a temperaturas relativamente elevadas.
- ✓ Puede absorber grandes cantidades de agua, de manera que permite a los protones moverse dentro de él con cierto grado de libertad.

Como inconvenientes encontramos:

- La conductividad iónica del Nafion aumenta a medida que lo hace la humedad relativa. Pero no así con el incremento de la temperatura, ya que este se ve incapaz de retener agua a temperaturas superiores a los 80°C .
- Elevado precio.

Membranas poliméricas alternativas al Nafion

Existe una gran disposición a la búsqueda de materiales alternativos al Nafion, debido fundamentalmente a su elevado coste y al monopolio que conlleva. Lo primordial es que las nuevas alternativas cumplan una serie de requerimientos para poder ser usadas en aplicaciones con pilas de combustible, tales como:

- ✓ Alta conductividad protónica a baja temperatura.
- ✓ Carácter hidrófilo (afinidad a la absorción de agua).
- ✓ Baja permeabilidad de gas (membrana separadora de O₂ e H₂).
- ✓ Buenas propiedades mecánicas.

Una membrana similar al Nafion es el **Aquivion**®. Esta membrana posee una cadena lateral perfluorada más corta que la del Nafion [14].

Gracias a sus similitudes con el Nafion, el Aquivion goza cada vez de mayor interés, con la ventaja añadida de contar con una mayor resistencia térmica. Además, estudios han demostrado que el Aquivion posee menor permeabilidad a gas, debido a su mayor grado de cristalinidad respecto del Nafion [14].

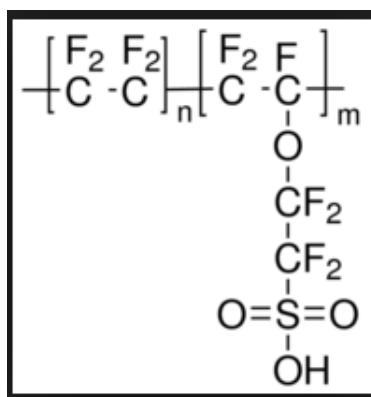


Figura 11. Estructura química del Aquivion

Otra de las alternativas que podemos encontrar son las **Membranas de Polibencimidazol (PBI)**. Los polibencimidazoles son polímeros lineales que contienen grupos bencimidazol en su cadena. Debido a los anillos de imidazol contenidos en la estructura del PBI, éste puede ser dopado con ácidos y, por lo tanto, presenta conductividad iónica. Además, el PBI posee una alta temperatura de transición vítrea (Tg = 425-435°C) y una excelente estabilidad química y térmica [1].

Estas membranas se han empleado principalmente en pilas de combustible, generalmente utilizando H₂ como combustible, pero también metanol, etanol, propano, etc.

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

Las membranas dopadas con ácido fosfórico presentan tres grandes ventajas frente a las las membranas perfluorosulfonadas:

- ✓ El PBI es un polímero más económico, por lo que favorece una futura comercialización de las pilas de combustible.
- ✓ El PBI posee una gran estabilidad térmica que le permite trabajar a 150-200°C manteniendo una buena conductividad protónica.
- ✓ El PBI tiene una muy baja permeabilidad a los gases y al metanol (CH_3OH).

Otra alternativa se basa en las **Polietercetonas Sulfonadas (PEEK)**, las cuales resultan prometedoras en lo que al precio se refiere. Asimismo, una ventaja más notoria es que pueden ayudar a reducir los problemas asociados con la eliminación del agua en el cátodo, y, gracias a su estructura, el efecto crossover se reduce considerablemente [3].

Los PEEK se caracterizan por tener unas excelentes propiedades termomecánicas, pero su cristalinidad dificulta la modificación química. Este tipo de polímeros se suelen sulfonar, pero el control de la reacción es difícil y, a veces, se obtienen altas concentraciones de grupos sulfonato que provocan que el polímero se solubilice en agua. Por ello, estos polímeros pueden ser utilizados en pilas de combustible solo bajo un minucioso control de la reacción de sulfonación.

También, se han desarrollado estudios con **óxidos de Polietileno (PEO)** aislantes inducidos mediante una sustancia dopante llamada Guanidina. Sin embargo, en condiciones normales de temperatura y humedad, poseen una conductividad demasiado baja para ser utilizados en pilas de combustible tipo PEM [3].

Otros estudios han realizado pruebas con **conductores protónicos basados en vidrios**, consiguiendo buenas conductividades con menores energías de activación que las del Nafion. El problema que poseen es que presentan una pobre estabilidad y durabilidad química [2].

Alternativamente, se han desarrollado ensayos con **materiales híbridos**, que son materiales constituidos por un **polímero orgánico y elementos inorgánicos**. Con ello, se han obtenido membranas híbridas que presentan mejoras respecto al Nafion en lo que a temperatura y retención de agua se refiere [3].

Por último, cabe mencionar, que hoy en día existen un tipo de **membranas cerámicas nanoporosas** que pueden ser sustitutivas del Nafion, no solo por su alta conductividad iónica, sino también por su mayor durabilidad química [2].

Permeabilidad de las membranas

Debido a la importancia que tienen las membranas en las pilas de combustible, se han llevado a cabo numerosos estudios acerca de la permeabilidad de las mismas a O_2 y H_2 .

Desde un punto de vista teórico, el coeficiente de permeabilidad se define como el producto del coeficiente de difusión, D (cm^2/s) por el coeficiente de solubilidad, S ($mol \cdot cm^{-3} Pa^{-1}$):

$$P = D \cdot S \quad [1]$$

Tanto la solubilidad como la difusividad del oxígeno e hidrógeno en Nafion, dependen del tipo de membrana y de la temperatura [13].

La mayoría de los estudios muestran que para ambos gases, la permeabilidad aumenta con el aumento de la absorción de agua o de la humedad relativa. Además, la permeabilidad del hidrógeno con el Nafion seco es de un orden de magnitud mayor que la del oxígeno, mientras que con la membrana húmeda aumenta en otro orden de magnitud [10].

Objetivos

El objetivo fundamental de este proyecto es el desarrollo y puesta a punto de un sistema para la medida de la permeabilidad a gas de membranas.

Dicho proyecto surge de la necesidad del Departamento de Materiales de desarrollar un sistema para obtener los coeficientes de permeabilidad de diferentes membranas, que se preparan dentro del grupo de investigación SYPMAT.

Estas membranas poliméricas son esenciales en las pilas de combustible, ya que permiten solo el paso de protones a su través, obligando a los electrones a tomar un circuito eléctrico externo creando una corriente eléctrica.

El problema reside en que es posible que algún electrón sea capaz de atravesar la membrana, evitando recorrer el circuito externo y, por tanto, sin generar energía que es lo que interesa. Esto es lo que se llama el efecto “crossover” (efecto de las corrientes internas). Este efecto es función, entre otras propiedades, de la permeabilidad de la membrana. Por tanto su estudio resulta esencial para su buen funcionamiento.

Capítulo 2. Diseño de la célula de medida

Introducción

En la célula de combustible tipo PEM, se usa como electrolito y separador de gases una delgada membrana polimérica de conductividad protónica. Como ya hemos visto, la membrana polimérica de Nafion ha sido principalmente utilizada en este tipo de tecnología.

Una propiedad muy importante de la membrana es la permeabilidad a gas, en particular al oxígeno. El rango en el cual los reactantes difunden a través de la misma, influye en las reacciones que tienen lugar en la célula de combustible y, como consecuencia, en el rendimiento total de la misma.

En nuestro trabajo vamos a diseñar y construir un sistema de medida de permeabilidad para realizar diferentes medidas para distintas membranas utilizadas en células de combustible de intercambio protónico.

Diseño de la célula de medida

A continuación se muestra el boceto de diseño de la célula y las vistas (alzado, planta y perfil) acotadas (mm) de la misma:

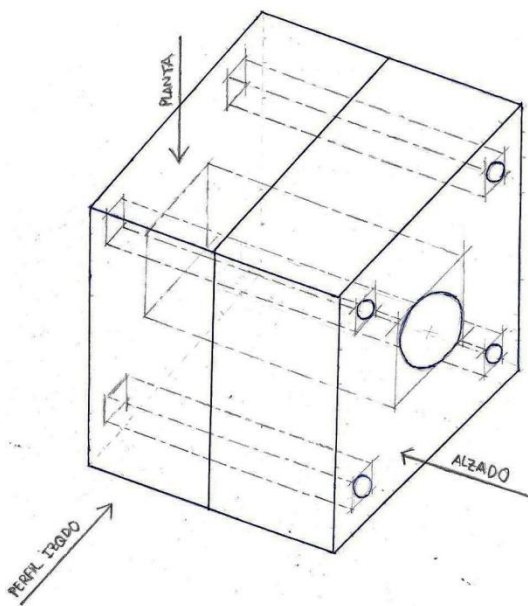


Figura 12. Boceto de la célula de medida en su diseño

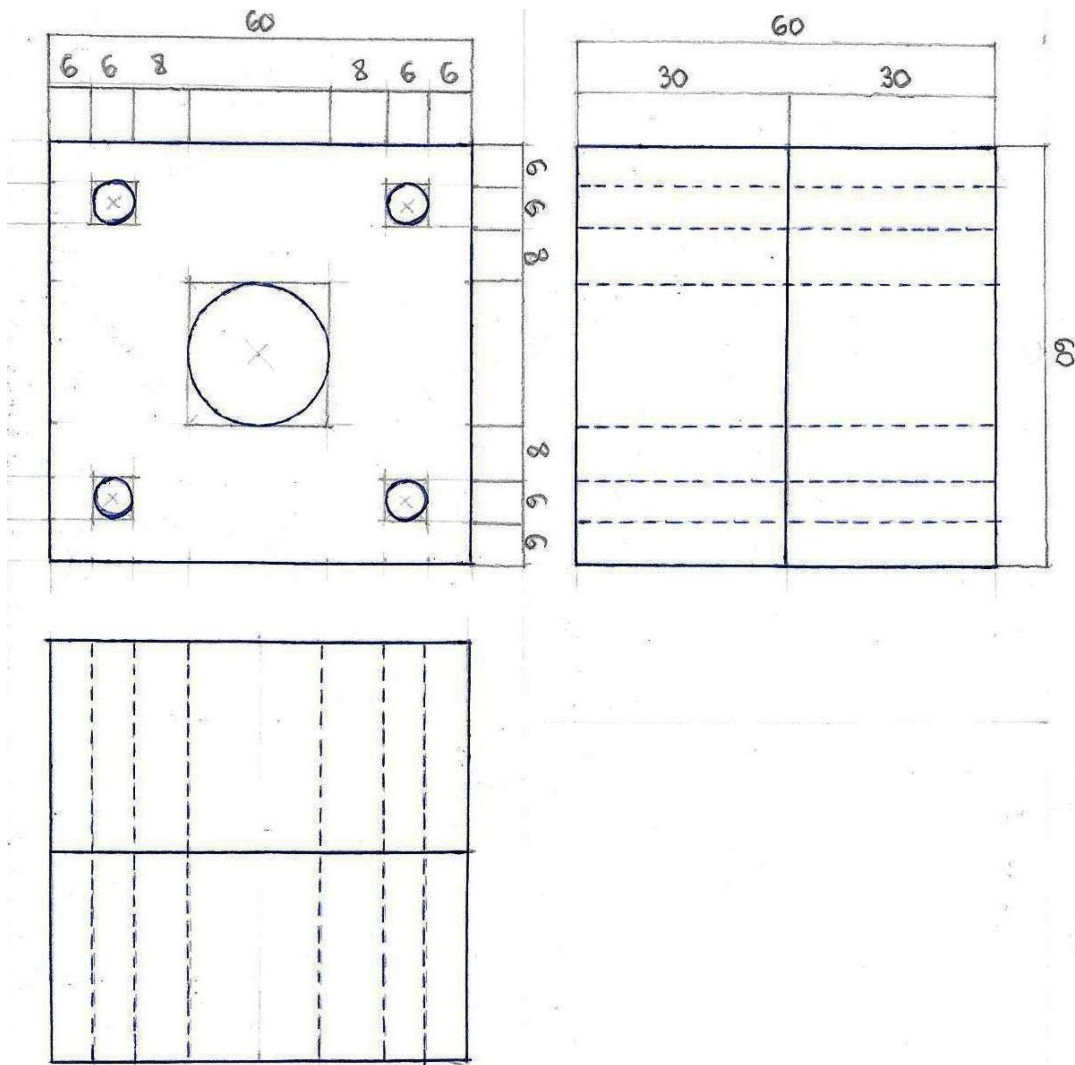


Figura 13. Vistas acotadas (Alzado – Planta – Perfil izqdo.)

La célula de medida que se ha construido se trata de un cubo hecho en Polimetacrilato de metilo (PMMA) o metacrilato. Consta de dos partes iguales con un orificio central y otro en cada esquina, en total cinco.

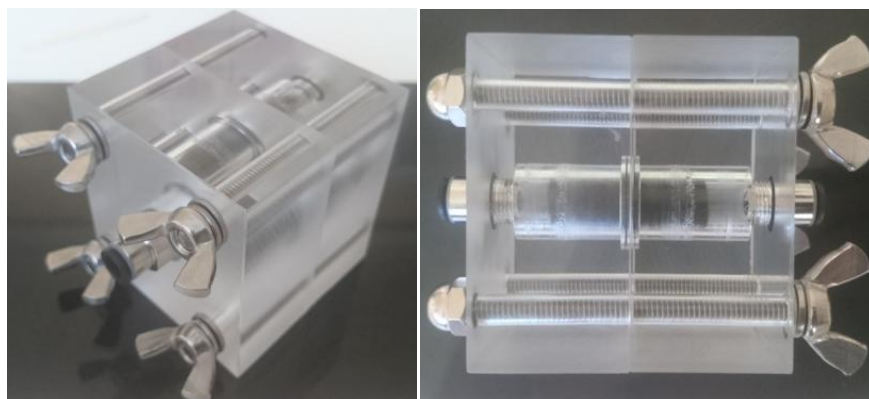


Figura 14. Célula de medida

CAPÍTULO 2. DISEÑO DE LA CÉLULA DE MEDIDA

Los orificios de las esquinas sirven para cerrar la célula y permitir la estanqueidad de la muestra. Un tornillo con una tuerca fija en un extremo y una tuerca móvil con abrazaderas en el otro, permite la rápida apertura y cierre de la célula.



Figura 15. Tornillos, tuercas y abrazaderas utilizadas en la sujeción de la célula

El orificio central de cada extremo de la célula cuenta con un amarre, para la correcta sujeción del conducto de aire.



Figura 16. Orificio central para el amarre de conductos

La muestra, membrana de permeabilidad, es colocada en la parte central del cubo, en el punto de unión de las dos partes de la célula.



Figura 17. Punto de unión dónde se coloca la muestra de membrana

CAPÍTULO 2. DISEÑO DE LA CÉLULA DE MEDIDA

En esta zona, el orificio central presenta unas hendiduras para la colocación de las juntas tóricas.

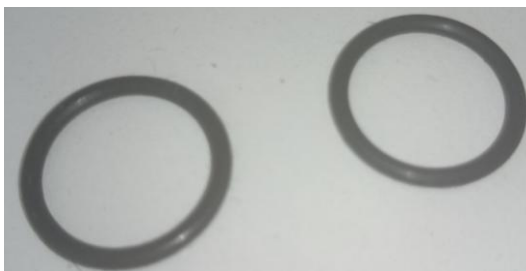


Figura 18. Juntas tóricas

Una Junta Tórica es un aro de sección circular cuyo diámetro (toro) le da nombre. Su aplicación supone un medio de estanqueidad seguro y compacto.

Aunque las Juntas Tóricas pueden ser fabricadas en una gran variedad de materiales dependiendo de las condiciones de trabajo, los componentes más usuales son: Nitrilo, Vitón, Silicona, Etileno Propileno (EPDM), etc.

En nuestro sistema de medida, se utilizaron dos Juntas Tóricas Viton (FPM 75SH +/-5. 7). El Viton es un termo polímero de hexafluorpropileno con fluoruro de vinilideno, tetrafluoroetileno y eterperfluoro metilvinílico. Es el material con más resistencia a los productos químicos y al calor, puede trabajar a una temperatura continua de -40°C a 225°C.

Estas juntas poseen las siguientes resistencias químicas: buena R a aceites, excelente R a combustibles, excelente R al Ozono, excelente R al agua, excelente R a ácidos y excelente R a soluciones alcalinas.

Entre los extremos del orificio central y las juntas tóricas, colocamos trozos de fieltro de carbón poroso y alúmina para la correcta distribución del gas en la cámara.



Figura 19. Carbón poroso

Capítulo 3. Medidas de permeabilidad de gas de membranas de intercambio protónico para pilas de combustible

Ensayo normalizado

El proyecto que se detalla se basa en un ensayo normalizado que se utiliza para medir el coeficiente de permeabilidad de gases en muestras poliméricas con forma de película delgada [15].

En dicho ensayo, se disponen de dos cámaras de gas separadas por una probeta de plástico. La cámara 1 contiene el gas de ensayo a presión atmosférica, mientras que en la cámara 2 se hace vacío hasta obtener una presión prácticamente cero. Una vez alcanzada, se cierra herméticamente.

El coeficiente de permeabilidad se calcula determinando la cantidad de gas que fluye a través de la probeta desde la cámara 1 a la cámara 2, en función del tiempo, midiendo con un manómetro el aumento de presión que se produce en la cámara 2.

Principio del método

Como hemos visto anteriormente, la permeabilidad de gas de las membranas fue medida mediante dos cámaras (células) como se muestran en la Fig. 20. Una de las cámaras se mantiene a vacío, mientras la otra se llena de gases presurizados [3].

Las dos cámaras se mantienen separadas por la membrana que se quiere medir, la cual se fijó gracias a dos placas de carbón poroso con los bordes de la membrana sellado mediante juntas tóricas [16].

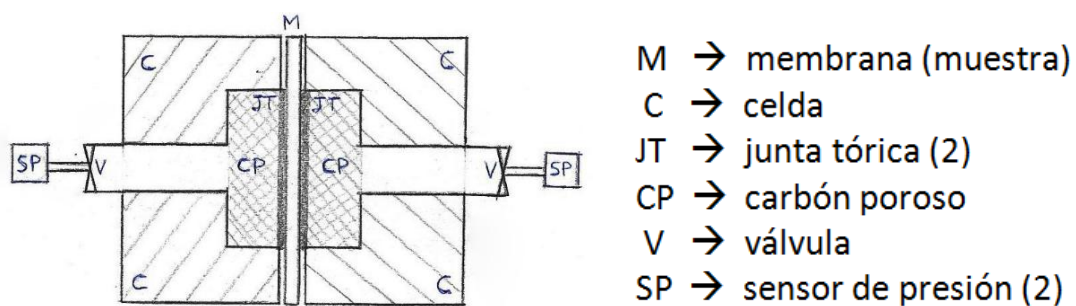


Figura 20. Esquema disposición de los elementos de la célula de medida [16]

CAPÍTULO 3. MEDIDAS DE PERMEABILIDAD DE GAS DE MEMBRANAS DE INTERCAMBIO PROTÓNICO PARA PILAS DE COMBUSTIBLE

Durante la medición, se aplica a la membrana una diferencia de presión de hasta $3 \cdot 10^5$ Pa. La presión del gas de cada cara de la membrana se monitoriza mediante dos sensores de presión.

El **número de moles de gas, n**, que atraviesa la membrana puede ser calculado observando el aumento de la presión en una cara de la membrana durante un período de tiempo (t en s) (dP/dt) y utilizando la ecuación [17]:

$$n = \frac{(dP/dt) \cdot V}{R \cdot T} \quad (mol) \quad [2]$$

Siendo

R: constante del gas ($R = 8,31434 \text{ J/Kmol}$)

T: temperatura [K] ($T = 20^\circ\text{C} = 293 \text{ K}$)

V: volumen de la cámara de gas [m^3]

El **coeficiente de permeabilidad** del gas, P, puede entonces calcularse como [17]:

$$P = \frac{n \cdot L}{A \cdot P_d} \quad (mol \cdot cm \cdot cm^{-2} \cdot s^{-1} \cdot Pa^{-1}) \quad [3]$$

Siendo:

L: espesor de la membrana [cm]

A: área de la membrana por la que difunde el gas [cm^2]

P_d : diferencia de presión a través de la membrana [Pa]

La medida de la permeabilidad a gas es considerada como para membranas secas.

En este ensayo no se tendrá en cuenta la influencia de la temperatura ni de la humedad. Las medidas se realizarán a temperatura ambiente.

Aparatos y materiales

Temperatura de ensayo: 20°C , sin variar en más de $\pm 2^\circ\text{C}$.

Célula metálica

Descrita anteriormente, está constituida por dos partes desmontables:

- Cámara 1: alberga el gas de ensayo.
- Cámara 2: se aplica vacío.

Las dos partes de la célula se unen entre sí mediante dispositivos de cierre y dos juntas tóricas para aislar completamente la célula de la atmósfera exterior, permitiendo, únicamente, el paso del gas desde la cámara 1 a la cámara 2, a través de la membrana (muestra).

CAPÍTULO 3. MEDIDAS DE PERMEABILIDAD DE GAS DE MEMBRANAS DE INTERCAMBIO PROTÓNICO PARA PILAS DE COMBUSTIBLE

Sensores de presión (2)

En los orificios centrales de la célula se coloca el conducto del sensor de presión, que dispone de una llave de paso o válvula para permitir o no el paso de gas.



Figura 21. Sensores de presión

Como vemos en las imágenes, se utilizan dos sensores de presión PSE530 – M5. Este tipo de sensor, como podemos ver en su hoja de características, posee un rango de presión elevado (0-1 MPa) y una presión de prueba de 1,5 MPa [18].

Lector digital de presión

Disponemos de un lector digital de presión (Multi-Channel Digital Pressure Sensor Controller) de la serie PSE200. Este tipo de lector es aplicable con distintos sensores y puede medir presiones en un rango de los -1bar a 10bar, con una precisión de 0,01bar [18].



Figura 22. Lector digital de presión

Como mencionaremos posteriormente, en este proyecto utilizaremos dos rangos de presión distintos. Uno para bajas presiones (101kPa) y otro para vacío (-101kPa).

Bomba de vacío

En una de las cámaras de la célula vamos a poner vacío. Para ello, utilizaremos una bomba de vacío de paletas rotativas de Edwards de la serie RV.

CAPÍTULO 3. MEDIDAS DE PERMEABILIDAD DE GAS DE MEMBRANAS DE INTERCAMBIO PROTÓNICO PARA PILAS DE COMBUSTIBLE



Figura 23. Bomba de vacío

Toma de aire comprimido

Los ensayos se realizarán con aire comprimido. Para ello, la presurización se aplica a través de una toma de aire que llegará hasta los 6 bar.



Figura 24. Toma de aire comprimido

Muestras

Las muestras utilizadas en los ensayos deben seguir una serie de pautas para considerarse válidas:

- ✓ Deben ser representativas del lote de películas a ensayar.
- ✓ No deben mostrar marcas o defectos visibles (arrugas, manchas poros, orificios,...)
- ✓ Deben tener forma de disco:
 - Diámetro ≈ 18 mm.
 - Diámetro suficientemente grande para cubrir las juntas colocadas entre las dos partes de la célula.



Figura 25. Muestra, membrana polimérica

Procedimiento operatorio

Para la medida del coeficiente de permeabilidad del gas, P , vamos a medir el aumento de presión en una cara de la membrana (cámara de vacío) y la diferencia de presión entre ambas caras de la muestra [16].

Las mediciones a realizar se basan en el método manométrico [15]. Los pasos a seguir son los siguientes:

1. Sujetar la muestra (membrana) preconditionada con firmeza entre las cámaras 1 y 2, como hemos detallado anteriormente.
2. En el lado de baja presión (cámara 2) se aplica vacío.

Mediante la bomba de vacío y la conexión correspondiente aplicamos vacío. Entre la bomba y la célula colocamos un sensor de presión para monitorizar la medición en cada momento (channel 2 del lector digital de presión). Cuando el lector nos muestre una presión constante y mantenida, cerramos la válvula.

Dado que el lector digital está referenciado en la presión atmosférica ($1\text{atm} = 1,013\text{bar}$), la medición de esta presión dará un valor negativo.

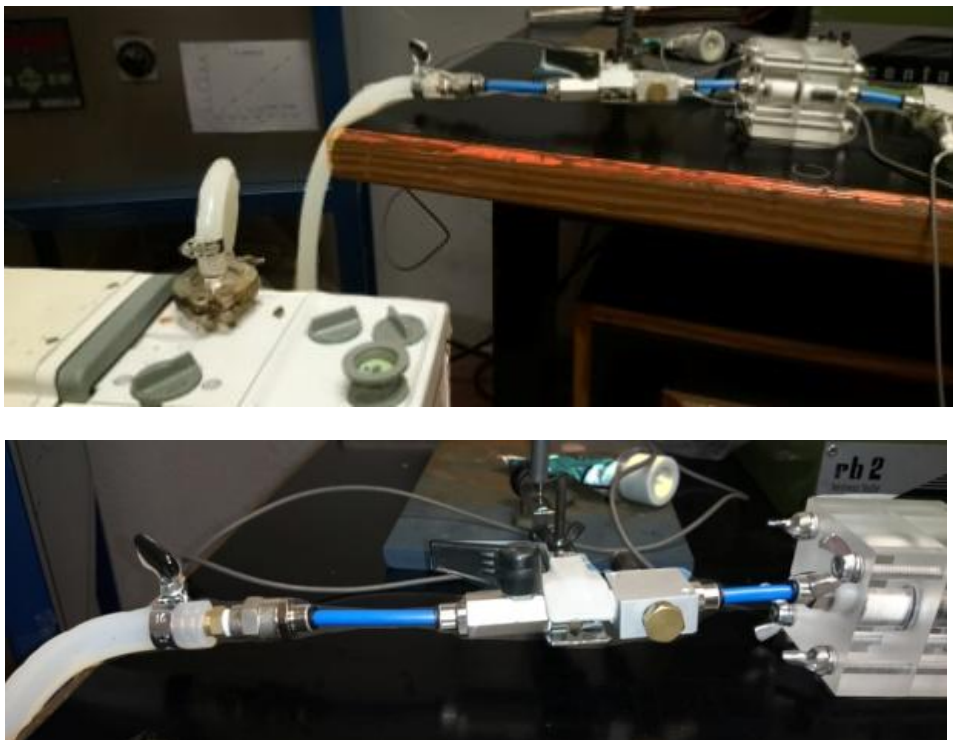


Figura 26. Se aplica vacío en la cámara 2

CAPÍTULO 3. MEDIDAS DE PERMEABILIDAD DE GAS DE MEMBRANAS DE INTERCAMBIO PROTÓNICO PARA PILAS DE COMBUSTIBLE

3. El lado de alta presión (cámara 1) se alimenta de gas de ensayo con una cierta presión (0,5bar-3bar).

En este proyecto, el gas de ensayo será aire comprimido, el cual, aproximadamente y entre otros componentes, se compone de nitrógeno (78%), oxígeno (21%) y otras sustancias (1%) como ozono, CO₂, etc.

Mediante la toma de aire comprimido y el conducto de color negro, el gas presurizado se topa con otro sensor de presión que mide la diferencia de presión entre los dos sensores (channel 1 del lector digital de presión). Cuando el lector nos muestre una presión constante y mantenida, cerramos la válvula.



Figura 27. El gas fluye de la cámara 1 a la 2

4. Por monitorización y medida de las presiones entre ambas partes de la célula, podemos obtener el coeficiente de permeabilidad de la membrana a ensayar.

Anotamos los valores de presión en la cámara de vacío (channel 2 del lector digital) que irán aumentando a lo largo del tiempo. Igualmente apuntamos los valores de diferencia de presión entre los dos sensores (channel 1 del lector digital). Asimismo apuntamos también el tiempo de ensayo.



Figura 28. Monitorización y medida de las presiones

CAPÍTULO 3. MEDIDAS DE PERMEABILIDAD DE GAS DE MEMBRANAS DE INTERCAMBIO PROTÓNICO PARA PILAS DE COMBUSTIBLE

Datos técnicos del ensayo

- ✓ Gas de ensayo: aire atmosférico ($\sim 78\% \text{N}_2 + \sim 21\% \text{O}_2$)
- ✓ Presión de ensayo: $-1\text{bar} \sim +3\text{bar}$
- ✓ Presión suministro de gas: $0,1\text{bar} \sim 6\text{bar}$
- ✓ Numero de muestras: 4
- ✓ Exactitud de la temperatura: $\pm 2^\circ\text{C}$

Protocolo de medida

El protocolo desarrollado en este proyecto fue realizado cuidadosamente para minimizar los errores sistemáticos que pueden aparecer con facilidad en este tipo de medida, si la célula no queda perfectamente estanca. Este protocolo, corroborado por otros autores y normas, se ha realizado en detalle como sigue [19]:

1. Se abre la célula y se separan las dos cámaras de las que consta.
2. Se limpia cada una de las células con un paño limpio y húmedo, muy escurrido, así como todos los componentes de la misma. Después se secan con papel de filtro o secante.
3. Se untan las juntas tóricas con grasa de alto vacío y a continuación se extiende con los dedos sin apretar por toda la goma.
4. Se recorta una porción circular de membrana de la medida deseada mediante un sacabocados. No debe tener en toda su superficie ni arrugas, ni perforaciones, ni impresiones, y debe ser de espesor homogéneo medido al menos en cinco puntos distintos.
5. Se coloca una junta tórica en una parte de la célula y se coloca la membrana sobre ésta procurando no tocarla para no mancharla; ésta quedará adherida a la junta tórica por la grasa. Si por alguna zona no queda untado de grasa, se vuelve a añadir a la junta tórica una pequeña cantidad de grasa. No conviene añadir mucha grasa para que no se extienda por la muestra y disminuya el área natural de exposición de ésta.
6. Se ensambla la otra parte de la célula sobre la membrana y se aprieta cada una de las cuatro tuercas de cierre al mismo tiempo para un perfecto cerrado, manteniendo al menos un racor abierto para evitar sobrepresión, que se puede producir al comprimirse las juntas tóricas durante el cierre.
7. Se cierran con tuercas ciegas todos los demás racor que estén abiertos de la célula, de manera muy cuidadosa, apretando bien. Se comprueba que no tenga pérdidas.
8. La temperatura de la cámara dónde se va a medir la permeabilidad, debe de estar fijada de antemano. En nuestro caso temperatura ambiente ($20^\circ\text{C} = 293\text{K}$).

Cálculo y expresión de los resultados teóricos

Primero fue calculado como referencia, el valor teórico de la permeabilidad de hidrógeno y oxígeno para membranas de Nafion 117 en estado seco. Este cálculo lo hacemos para tener una idea de los órdenes de magnitud que deberíamos encontrarnos en nuestros resultados experimentales.

Como hemos comentado en el capítulo anterior, el coeficiente de Permeabilidad, P , se define como el producto del coeficiente de Difusión, D , por el coeficiente de Solubilidad, S [1].

$$P \text{ (c. permeabilidad)} = S \text{ (c. solubilidad en el polímero)} \times D \text{ (c. difusión en el polímero)}$$

La solubilidad del hidrógeno en Nafion 117 es prácticamente independiente de la temperatura, $S_{H_2} = 2,2 \cdot 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{Pa}^{-1}$, mientras que el coeficiente de difusión depende de ella según la fórmula [2]:

$$D_{H_2} = 0,0041 \exp(-2602/T) \quad [4]$$

Como el ensayo se realiza a temperatura ambiente ($T=20^\circ\text{C}=293\text{K}$), tenemos un coeficiente de difusión del hidrógeno de $5,70 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

En el caso del oxígeno, tanto la solubilidad como la difusividad son fuertemente dependientes de la temperatura, y se pueden calcular mediante las ecuaciones [3] y [4]:

$$S_{O_2} = 7,43 \cdot 10^{-12} \exp(666/T) \quad [5] \quad D_{O_2} = 0,0031 \exp(-2768/T) \quad [6]$$

Como la temperatura ambiente es de 20°C (293K), nos quedan unos valores de coeficiente de solubilidad de $7,21 \cdot 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{Pa}^{-1}$ y coeficiente de difusión de $2,45 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$.

Por tanto, nos quedan unos valores teóricos de coeficiente de permeabilidad al hidrógeno y oxígeno en Nafion 117 de $1,25 \cdot 10^{-16} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ y $1,77 \cdot 10^{-17} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$, respectivamente.

En general, pequeñas moléculas tienen relativamente altos coeficientes de difusión pero sus solubilidades son menores que las de mayores moléculas. Se sabe que el diámetro cinético del hidrógeno (aprox. $2,89 \text{ \AA}$) es menor que el del oxígeno ($3,46 \text{ \AA}$). La mayor permeabilidad para el hidrógeno que para el oxígeno para membranas Nafion, puede indicar el efecto dominante de los procesos de difusión.

También se ha leído un estudio [20] sobre una de las membranas que vamos a utilizar, el Nafion 115. Este estudio determina que a 20°C , el coeficiente de permeabilidad a oxígeno del Nafion 115 es de:

$$\begin{aligned} P_{O_2}(\text{Nafion 115}) &= 1,5 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cmHg}^{-1} = \\ &= 5,0227 \cdot 10^{-17} \text{ mol} \cdot \text{cm} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1} \end{aligned}$$

Cálculo y expresión de los resultados experimentales

Los primeros ensayos se realizaron para verificar la estanqueidad de la célula. Se utilizaron membranas de papel de plata y fundas de plástico para folios, todas ellas muestras casi impermeables que nos permitieron confirmar la estanqueidad del conjunto de la celda. Para ello, se colocaron las muestras en la célula y se monitorizaron las presiones en ambas partes de la misma. Se dejó el sistema montado durante 72 horas y se observó que las presiones se mantuvieron fijas durante el ensayo.

Posteriormente, se llevaron a cabo diversos ensayos con diferentes muestras. Estas muestras eran membranas, de distintos materiales, que habían sido preparadas dentro del grupo de investigación SYPMAT.

Lo que se pretende en este proyecto, una vez construida la célula de medida, es obtener el coeficiente de permeabilidad a gas de ciertas membranas. Por ello, se han realizado cuatro ensayos, en los que detallamos los pasos a seguir para obtener el coeficiente de permeabilidad al gas de ensayo. En nuestro caso, las medidas se realizaron con aire comprimido.

Hemos realizado con cada una de las cuatro membranas dos ensayos a diferentes presiones iniciales, tomando dos medidas por cada ensayo. Las membranas estudiadas son:

- ✓ Nafion 212
- ✓ Nafion 115
- ✓ SPSU (Polisulfona Sulfonada) + 10% Perovskita ($\text{LiLa}_2\text{NbO}_6$)
- ✓ Bolsa de plástico indeterminada

Para visualizar mejor las mediciones, se ha realizado una hoja Excel con las fórmulas necesarias. Los pasos a seguir son los siguientes:

Paso 1. Cálculo del volumen de membrana que atraviesa el gas (V)

El volumen de membrana que atraviesa el gas o volumen de membrana expuesto al gas, se calcula como el producto del área de la membrana por la que difunde el gas (A) y el espesor de la membrana (z):

$$V = A \cdot z \quad (\text{m}^3) \quad [7]$$

Como la membrana es circular tenemos que el área de la membrana por la que difunde el gas (A) es función del radio de la membrana (r):

$$A = \pi \cdot r^2 \quad (\text{m}^2) \quad [8]$$

El radio de la membrana por la que difunde el gas (r) es de 0,008m, la misma para cada una de las cuatro membranas. Por tanto, también lo será el área por la que difunde el gas (A):

$$A = \pi \cdot r^2 = \pi \cdot (0,008)^2 = 2,01 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$$

CAPÍTULO 3. MEDIDAS DE PERMEABILIDAD DE GAS DE MEMBRANAS DE
INTERCAMBIO PROTÓNICO PARA PILAS DE COMBUSTIBLE

	Espesor membrana (μm)	Volumen de membrana expuesto $\cdot 10^{-8}$ (m^3)
Nafion 212	149	2,99
Nafion 115	132	2,65
SPSU + 10%Perovskita	128	2,57
Bolsa indeterminada	140	2,81

Tabla 1. Espesores y volúmenes de membrana expuestos al gas

Paso 2. Medida del aumento de la presión, en una cara de la membrana durante un período de tiempo (t en s) (dP/dt)

Mediante lo descrito anteriormente, medimos el aumento de la presión en la cámara que tiene el vacío (cámara 2) durante un tiempo. Se han realizado dos ensayos a diferentes presiones de partida:

	Presiones de partida (bar)	
	Ensayo 1	Ensayo 2
Nafion 212	1,94	2,83
Nafion 115	1,36	0,94
SPSU + 10%Perovskita	0,95	0,81
Bolsa indeterminada	1,39	0,97

Tabla 2. Presiones de partida en cada ensayo

En las siguientes tablas se muestran las medidas de presión de la cámara 2 (vacío) durante ambos períodos de ensayo y el tiempo de ensayo, para cada membrana:

Nafion 212				
Medidas	Ensayo 1		Ensayo 2	
	Presión cámara 2 [bar]	Tiempo [h]	Presión cámara 2 [bar]	Tiempo [h]
0	-0,94	0	-0,89	0
1	-0,93	40,25	-0,88	29,3
2	-0,89	160	-0,85	118

Tabla 3. Presión cámara 2 (Nafion 212)

Nafion 115				
Medidas	Ensayo 1		Ensayo 2	
	Presión cámara 2 [bar]	Tiempo [h]	Presión cámara 2 [bar]	Tiempo [h]
0	-0,88	0	-0,9	0
1	-0,84	21,5	-0,8	92,33
2	-0,83	25	-0,78	119,33
3	-0,8	41		

Tabla 4. Presión cámara 2 (Nafion 115)

CAPÍTULO 3. MEDIDAS DE PERMEABILIDAD DE GAS DE MEMBRANAS DE INTERCAMBIO PROTÓNICO PARA PILAS DE COMBUSTIBLE

SPSU + 10% Perovskita				
Ensayo 1			Ensayo 2	
Medidas	Presión cámara 2 [bar]	Tiempo [h]	Presión cámara 2 [bar]	Tiempo [h]
0	-0,91	0	-0,75	0
1	-0,71	19,75	-0,64	95,5

Tabla 5. Presión cámara 2 (SPSU + 10%Perovskita)

Bolsa indeterminada				
Ensayo 1			Ensayo 2	
Medidas	Presión cámara 2 [bar]	Tiempo [h]	Presión cámara 2 [bar]	Tiempo [h]
0	-0,91	0	-0,91	0
1	-0,23	16,75	-0,5	22,75
2	-0,15	34	-0,49	28,75

Tabla 6. Presión cámara 2 (Bolsa indeterminada)

El aumento de la presión en la cámara 2 se calcula como la diferencia de la presión entre las medidas '1-2-3' y la medida inicial (medida 0):

Nafion 212						
Ensayo 1				Ensayo 2		
Medidas	Aumento p [Pa]	Tiempo [s]	dP/dt [Pa/s]	Aumento p [Pa]	Tiempo [s]	dP/dt [Pa/s]
1	1000	144900	0,0069	1000	105480	0,00948
2	5000	576000	0,00868	4000	424800	0,009416

Tabla 7. Diferencia de presión en el tiempo (Nafion 212)

Nafion 115						
Ensayo 1				Ensayo 2		
Medidas	Aumento p [Pa]	Tiempo [s]	dP/dt [Pa/s]	Aumento p [Pa]	Tiempo [s]	dP/dt [Pa/s]
1	4000	77400	0,05168	1000	332388	0,030085
2	5000	90000	0,05555	12000	429588	0,027934
3	8000	147600	0,0542			

Tabla 8. Diferencia de presión en el tiempo (Nafion 115)

CAPÍTULO 3. MEDIDAS DE PERMEABILIDAD DE GAS DE MEMBRANAS DE INTERCAMBIO PROTÓNICO PARA PILAS DE COMBUSTIBLE

SPSU + 10% Perovskita						
Ensayo 1				Ensayo 2		
Medidas	Aumento p [Pa]	Tiempo [s]	dP/dt [Pa/s]	Aumento p [Pa]	Tiempo [s]	dP/dt [Pa/s]
1	2000	71100	0,28129	11000	343800	0,03199

Tabla 9. Diferencia de presión en el tiempo (SPSU + 10%Perovskita)

Bolsa indeterminada						
Ensayo 1				Ensayo 2		
Medidas	Aumento p [Pa]	Tiempo [s]	dP/dt [Pa/s]	Aumento p [Pa]	Tiempo [s]	dP/dt [Pa/s]
1	68000	60300	1,1278	41000	81900	0,5006
2	76000	122400	0,6209	42000	103500	0,4058

Tabla 10. Diferencia de presión en el tiempo (Bolsa indeterminada)

Paso 3. Medida del número de moles de gas que atraviesa la membrana (n)

$$n = \frac{\left(\frac{dP}{dt}\right) \cdot V}{R \cdot T} \quad \left(\frac{mol}{s}\right) \quad [9]$$

Donde R es la constante de los gases (8,314 J/Kmol) y T es la temperatura de ensayo (20°C/293K).

Número de moles de gas [mol/s]				
Medidas	Nafion 212		Nafion 115	
	Ensayo 1	Ensayo 2	Ensayo 1	Ensayo 2
1	8,48E-14	1,66E-13	5,63E-13	3,28E-13
2	1,07E-13	1,16E-13	6,05E-13	3,04E-13
3			5,90E-13	

Tabla 11. Número de moles de gas (Nafion 212 y Nafion 115)

Número de moles de gas [mol/s]				
Medidas	SPSU + 10% Perovskita		Bolsa indeterminada	
	Ensayo 1	Ensayo 2	Ensayo 1	Ensayo 2
1	2,95E-13	3,38E-13	1,30E-11	5,78E-12
2			7,17E-12	4,69E-12

Tabla 12. Número de moles de gas (SPSU + 10%Perovskita y Bolsa indeterminada)

CAPÍTULO 3. MEDIDAS DE PERMEABILIDAD DE GAS DE MEMBRANAS DE INTERCAMBIO PROTÓNICO PARA PILAS DE COMBUSTIBLE

Paso 4. Medida coeficiente de Permeabilidad a gas a través de la membrana (P)

$$P = \frac{n \cdot z}{A \cdot P_d} \quad (\text{mol} \cdot \text{cm} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}) \quad [10]$$

Donde P_d es la diferencia de presión a través de la membrana en ese momento (diferencia de presión entre la cámara 1 y 2):

	Diferencia de presión, Pd [Pa]			
	Nafion 212		Nafion 115	
Medidas	Ensayo 1	Ensayo 2	Ensayo 1	Ensayo 2
0	194000	283000	136000	94000
1	190000	283000	127000	74000
2	185000	274000	125000	70000
3			120000	

Tabla 13. Diferencia de presión (Nafion 212 y Nafion 115)

	Diferencia de presión, Pd [Pa]			
	SPSU + 10% Perovskita		Bolsa indeterminada	
Medidas	Ensayo 1	Ensayo 2	Ensayo 1	Ensayo 2
0	95000	81000	139000	97000
1	53000	59000	68000	37000
2			49000	36000

Tabla 14. Diferencia de presión (SPSU + 10%Perovskita y Bolsa indeterminada)

Por tanto, tenemos unos coeficientes de permeabilidad de:

	Coeficiente Permeabilidad [mol cm cm ⁻² s ⁻¹ Pa ⁻¹]			
	Nafion 212		Nafion 115	
Medidas	Ensayo 1	Ensayo 2	Ensayo 1	Ensayo 2
1	3,3096E-21	3,0528E-21	2,9105E-20	2,9079E-20
2	4,2759E-21	3,1318E-21	3,1785E-20	2,8542E-20
3			3,2305E-20	

Tabla 15. Coeficiente de Permeabilidad (Nafion 212 y Nafion 115)

	Coeficiente Permeabilidad [mol cm cm ⁻² s ⁻¹ Pa ⁻¹]			
	SPSU + 10% Perovskita		Bolsa indeterminada	
Medidas	Ensayo 1	Ensayo 2	Ensayo 1	Ensayo 2
1	3,5695E-19	3,6466E-20	1,3344E-18	1,0886E-18
2			1,0195E-18	9,0693E-19

Tabla 16. Coeficiente de Permeabilidad (SPSU + 10%Perovskita y Bolsa indeterminada)

Comparación de los valores de permeabilidad obtenidos con los teóricos

A la vista de los resultados podemos observar que mediante los ensayos experimentales obtenemos unos valores de coeficiente de permeabilidad menores que los teóricos. Esto se debe a que los resultados reportados muestran unos valores de permeabilidad a oxígeno, mientras que nuestros ensayos se han realizado con aire atmosférico.

El aire atmosférico está formado por nitrógeno, N_2 (78%) y oxígeno, O_2 (21%), por tanto, para que nuestros datos sean tomados como válidos, la permeabilidad a nitrógeno del Nafion debe ser menor que a oxígeno.

Según un estudio [21], el coeficiente de permeabilidad a nitrógeno en Nafion a $20^\circ C$ es de $1 \cdot 10^{-18} \text{ mol cm cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$, lo que confirma la menor permeabilidad del nitrógeno en nafion respecto del oxígeno.

Esto se debe a que, a pesar de que el O_2 posee un peso molecular (32) mayor que el del N_2 (28), el tamaño molecular del O_2 es menor que el del N_2 . Esto se explica atendiendo al diámetro cinético de ambas moléculas. La nube electrónica que rodea al núcleo de oxígeno en una molécula de O_2 es más pequeña, más compacta en tamaño, debido a que cada átomo de oxígeno tiene 8 protones en su núcleo, mientras cada átomo de nitrógeno tiene solo 7 protones en su núcleo. Por tanto, la mayor atracción electrostática en la molécula de O_2 , hace que el tamaño total de su nube electrónica, y por tanto de su diámetro cinético, sea menor que el del N_2 [22].

Este hecho hace que, rellenar los neumáticos de los automóviles con N_2 puro en lugar de con aire atmosférico sea más beneficioso para el consumidor, ya que el N_2 puro permea menos por las paredes de la rueda que las moléculas de oxígeno. No solo por la menor permeabilidad del N_2 , la corrosividad del oxígeno y su carácter inflamable hacen del N_2 puro una mejor elección que el aire atmosférico, sobre todo en competiciones deportivas [23].

Capítulo 4. Presupuesto

El presupuesto de este proyecto se realiza atendiendo a dos costes diferenciados. Unos de ellos será el coste de construir el sistema de medida (coste de prototipo) y el otro el coste del material utilizados en las medidas (coste de medida). Ambos costes se detallan en las siguientes tablas [24-29].

Equipos	Código	Unidades	Descripción	Coste Ud. (Euro)	Coste imputable (Euro)
Equipo de vacío	1.1	1	Bomba de vacío	2270	2270
	1.2	1	Grasa de vacío	21,92	21,92
Equipo de conexiones	1.3	1	Conductos	5€/m	2
	1.4	2	Llave de paso	19,5	39
Equipo de presión	1.5	2	Sensor de presión	57,74	115,48
	1.6	1	Lector digital de presión	159	159
Célula de medida	1.7	1	Cubo Metacrilato	100	160*
	1.8	1	Tornillería	5	5
	1.9	2	Junta tórica	0,75	1,5
	1.10	6	Carbón poroso	0,5	3
Equipo de aire comprimido	1.11	1	Toma de aire comprimido	26,23	26,23
TOTAL					2803,13€

Tabla 17. Coste de Prototipo

* El coste de mecanizado del cubo de metacrilato se ha estimado en 60€.

A este coste, hay que añadir los honorarios del ingeniero del proyecto. Se toma, como referencia, el salario por hora de un ingeniero superior en proyectos de la Universidad Carlos III de Madrid, 20,5 €/h. Además, hay que sumar las tasas de Seguridad Social (27%) y desempleo (1,5%). Por tanto, tenemos un coste por hora total de 26,34 €/h.

El sistema de medida se ha realizado en los últimos 10 meses. Deben excluirse días no laborables (fin de semana, festivos, vacaciones,...) y períodos de menor actividad debido a otras actividades académicas. Así nos quedan un total de 5,5 meses, tomando un trabajo promedio de 2h al día:

$$\text{Coste Ingeniero} = 5,5 \text{ meses} \cdot 30 \frac{\text{días}}{\text{mes}} \cdot 2 \frac{\text{h}}{\text{día}} \cdot 26,34 \frac{\text{€}}{\text{h}} = 8692,2\text{€}$$

$$\text{Coste Prototipo Total} = C(\text{Prototipo}) + C(\text{Ingeniero}) = 2803,13\text{€} + 8692,2\text{€} = \mathbf{11495,33\text{€}}$$

CAPÍTULO 4. PRESUPUESTO

La siguiente tabla muestra el coste de medida de una membrana con dos ensayos. El tiempo de medida se ha estimado en dos semanas [30].

Equipos	Código	Unidades	Descripción	Coste (Euro)	%Uso dedicado	Dedicación (meses)	Período de depreciación (meses)*	Coste imputable
Equipo de vacío	1.1	1	Bomba de vacío	2270	100	0,5	60	18,92
	1.2	1	Grasa de vacío	21,92	10			2,19
Equipo de conexiones	1.3	1	Conductos	5€/m	100			2
	1.4	2	Llave de paso	19,5	100	0,5	60	0,33
Equipo de presión	1.5	2	Sensor de presión	57,74	100	0,5	60	0,96
	1.6	1	Lector digital de presión	159	100	0,5	60	1,33
Célula de medida	1.7	1	Cubo Metacrilato	160	100	0,5	60	1,33
	1.8	1	Tornillería	5	100	0,5	60	0,04
	1.9	2	Junta tórica	0,75	100			1,5
	1.10	6	Carbón poroso	0,5	100			2
Equipo de aire comprimido	1.11	1	Toma de aire comprimido	26,23	100	0,5	60	0,22
Membranas	1.12	2	Nafion 212 (10cmx10cm)	21	100			21
TOTAL								51,82€

Tabla 18. Coste de medida

* El período de depreciación del equipo utilizado se ha estimado en 5 años.

* **Fórmula de cálculo de la Amortización:**

$$\frac{A}{B} \times C \times D$$

A = nº de meses de utilización del equipo

B = periodo de depreciación (60 meses)

C = coste del equipo (sin IVA)

D = % del uso que se dedica al proyecto (habitualmente 100%)

Igual que anteriormente, hay que sumar a este coste los honorarios del ingeniero, 26,34 €/h.

CAPÍTULO 4. PRESUPUESTO

Los ensayos de medida se han estimado en 2 semanas. Deben excluirse días no laborables (fines de semana, festivos, vacaciones,...) y períodos de menor actividad debido a otras actividades académicas. Así nos quedan un total de 0,7 semanas, tomando un trabajo promedio de 2h al día:

$$\text{Coste Ingeniero} = 0,7 \text{ semanas} \cdot 7 \frac{\text{días}}{\text{semana}} \cdot 2 \frac{\text{h}}{\text{día}} \cdot 26,34 \frac{\text{€}}{\text{h}} = 258,13\text{€}$$

$$\text{Coste Medida Total} = \text{Coste Medida} + \text{Coste Ingeniero} = 51,82\text{€} + 258,13\text{€} = \mathbf{309,95\text{€}}$$

Capítulo 5. Planificación del proyecto realizado

En este capítulo se muestra la planificación detallada que se ha seguido para la elaboración de este proyecto. Esta planificación se ha realizado con la herramienta Project que encontramos en los servidores de la Universidad.

En la siguiente tabla aparecen todas las tareas a realizar, con su duración estimada y su fecha de comienzo y final. Las actividades están ordenadas por fecha de inicio de su ejecución. Además se muestra el cronograma de las tareas.

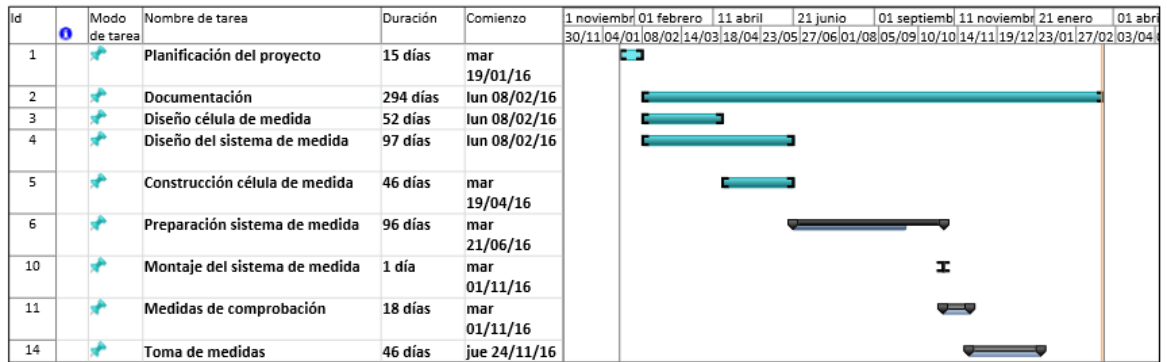


Figura 29. Resumen de actividades

A continuación se presenta el desglose de las tareas llevadas a cabo en este proyecto y el tiempo consumido por todas ellas, mediante el diagrama de Gantt dividido en meses.

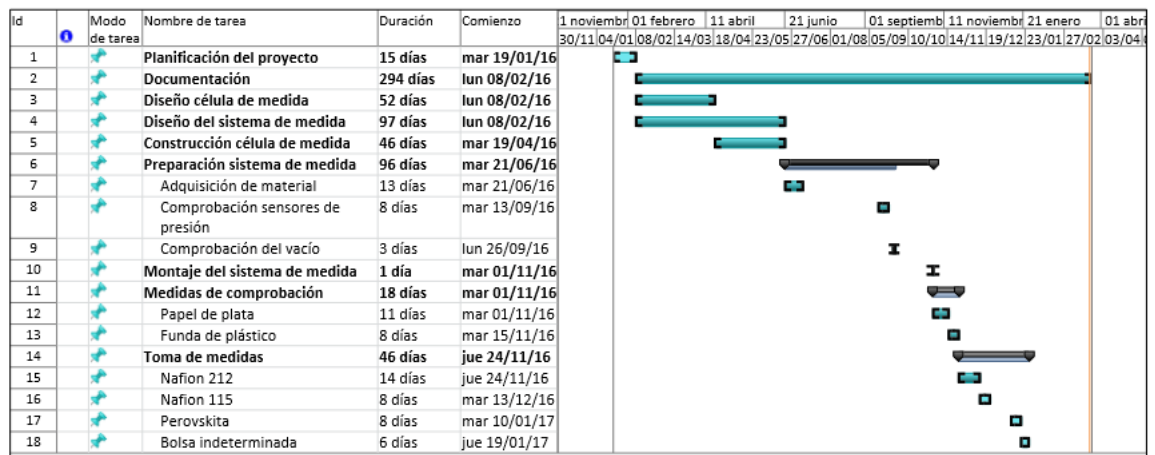


Figura 30. Desglose de las tareas

Capítulo 6. Conclusiones y líneas futuras

Conclusiones

Una vez finalizado este trabajo podemos concluir que hemos cumplido las expectativas planteadas inicialmente: diseñar y construir un sistema de medida de permeabilidad a gas de membranas para pilas de combustible.

La célula de medida realizada cumple el requisito de estanqueidad necesario para la medición de los valores de presión, y su diseño permite un rápido montaje y desmontaje de todas sus piezas para el cambio de las muestras de membrana a evaluar.

Se han descrito los pasos necesarios para el perfecto manejo del sistema de medida, colocación de los sensores de presión y buena lectura del lector digital de presión.

Adicionalmente se han llevado a cabo ensayos de validación con diferentes muestras de membranas que han dado resultados satisfactorios, en cuanto a coeficientes de permeabilidad se refiere.

Líneas futuras

Este proyecto constituye un primer paso en la medida de permeabilidades a gas de membranas para pilas de combustible. Por tanto, este sistema puede mejorarse e incluir nuevas funcionalidades que permitan facilitar su uso y ofrecer un mejor servicio.

De esta manera, se propone que en un futuro se lleven a cabo las siguientes mejoras:

- 1) *Calderín para regular sobrepresión* – Podemos observar que en el ensayo del SPSU + 10%Perovskita los valores obtenidos son muy dispares. Esto es debido a que durante las mediciones, la muestra de membrana sufrió cortes en su superficie provocados por una presión excesiva de la bomba de vacío. Colocando un calderín entre la bomba y la célula de medida podemos conseguir regular esa presión, y así evitar la rotura de la membrana por sobrepresión.
- 2) *Lector digital de presión con mayor sensibilidad* – Utilizar un lector digital que muestre valores de presión de órdenes de magnitud menores, sería muy útil para reducir el tiempo de ensayo.
- 3) *Pantalla con seguimiento de la presión* – Vemos que con el lector de presión actual los cambios de presiones ocurren en un largo período de tiempo. Una solución sería acoplar un ordenador al lector digital de presión para facilitar la toma de datos de los sensores de presión, y así anotar el instante exacto en el que se produce ese cambio de presión.

Referencias

[1] Asensio, J. A., Peña, J., Pérez-Coll, D., Ruiz-Morales, J. C., Marrero-López, D., Núñez, P., et al. (2011). *Pilas de Combustible de Membrana polimérica*. Centro de Investigación en Nanociencia y Nanotecnología (CSIC-ICN), Bellaterra, Barcelona.

[2] Mayandía Aguirre A., Gauchía Babé L. "Descripción y modelado de una pila de combustible de membrana de intercambio protónico". Proyecto Fin de Carrera, Universidad Carlos III, Madrid. Octubre 2009.

[3] Chinarro Martín, E. (2003). *Síntesis y caracterización de materiales cerámicos y/o metálicos y desarrollo de ensamblajes de electrodo-membrana, para aplicaciones electroquímicas y electrocatalíticas*. Universidad Autónoma, Departamento de Química Inorgánica, Madrid, España.

[4] Energías Renovables. "Pilas de combustible: Tipos". Diciembre 2014. <http://www.energiasrenovablesinfo.com/hidrogeno/pilas-combustibles-tipos/>

[5] López Sastre, J. A., Díaz García, J. I., & Romero-Ávila García, C. (2004). *La pila de combustible*. Valladolid, España: Universidad de Valladolid. Secretariado de Publicaciones e Intercambio Editorial.

[6] Rao, V., Kluy, N., Wenbo, J., & Stimming, U. Proton-Conducting Membranes for Fuel Cells (chapter 21). In *Handbook of Membrane Separations: Chemical Pharmaceutical, Food and Biotechnological Applications*.

[7] Learn Engineering. "Fuel cell Technology". <http://www.learnengineering.org/2012/12/fuel-cell-technology.html>

REFERENCIAS

- [8] *Fuel Cell Today*. (2012). Opgehaald van The Fuel Cell Industry Review : http://www.fuelcelltoday.com/media/1713685/fct_review_2012.pdf
- [9] EG&G Technical Services, Inc. "Fuel Cell Handbook" (Seventh Edition). U.S. Department of Energy, National Energy Technology Laboratory. Morgantown, West Virginia. November 2004.
- [10] Hamdy F.M., Ito K., Kobayashi Y., Takimoto N., Takeoka Y., Ohira A. "Free volumen and permeabilities of O₂ and H₂ in Nafion membranes for polymer electrolyte fuel cells". National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Tokyo, Japan. Physics Department, Faculty of Science, Minia University, Egypt. Department of Chemistry, Sophia University, Tokyo, Japan. Mayo 2008.
- [11] Almarza Cano J., Salueña Berna X. "Diseño y fabricación de una pila de combustible de hidrógeno de baja potencia". Universidad Politécnica de Catalunya. Enero 2010.
- [12] Broka K., Ekdunge P. "Oxygen and hydrogen permeation properties and water uptake of Nafion[®] 117 membrane and recast film for PEM fuel cell". Department of Chemical Engineering and Technology, Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden. July 1996.
- [13] Jurado, J. R., & Colomer, M. T. *Protonic Conductors for proton exchange membrane fuel cells*. Instituto de cerámica y vidrio, CSIC, Madrid, Spain.
- [14] Gil Martínez D.C., Sarti G., Giacinti M., Maldonado R., Minelli M. "Permeabilidad del Helio, Oxígeno y Dióxido de Carbono en membranas perfluoradas: Aquivion y Nafion". Universidad Simón Bolívar. Sartenejas, Venezuela. Marzo 2012.
- [15] Norma española UNE-EN ISO 2556. "Determinación del coeficiente de transmisión de un gas a través de películas y láminas a presión atmosférica. Método manométrico". Septiembre 2000.
- [16] Qingfeng L., Aili D. "High temperature polymer electrolyte membrane fuel cells". Technical University of Denmark. 2016.
- [17] Bjerrum, N. J. *Psychochemistry properties of polybenzimidazol doped with phosphoric acid*.
- [18] SMC. "Remote Type Pressure Sensors/Pressure Sensor Controllers, Series PSE". <http://www.smcworld.com/newproducts/en/list.do?kw=Remote+Type+Pressure+Sensors%2FPressure+Sensor+Controllers>
- [19] Martinez J.A., Artés F. "Nuevo protocolo de medida de la permeabilidad de gases a través de membranas poliméricas. Aplicación a la técnica de envasado de productos hostofrutícolas en atmósfera modificada". Departamento de Producción Vegetal, Universidad Politécnica de Cartagena, Murcia. 2005.
- [20] Fuqiang L., Baolian Y., Danmin X., Jingrong Y., Huamin Z. "Nafion/PTFE composite membranes for fuel cell applications". Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, China. October 2002.

REFERENCIAS

[21] Kyung Don B., Min Soo K. "Characterization of nitrogen gas crossover through the membrane in proton-exchange membrane fuel cells". School of Mechanical and Aerospace Engineering. Seoul National University, Seoul, Republic of Korea. September 2010.

[22] Dr. Keith Murphy. "Are Nitrogen molecules really larger than Oxygen molecules?". St. Louis, MO.

[23] Bonilla P. "Nitrogen or Air in the tyres?". August 2011.
http://www.pedrosgarage.com/Site_5/Nitrogen_or_Air.html

[24] Edwards. "RV Rotatory Vane Pumps".
<https://shop.edwardsvacuum.com/products/r2/list.aspx>

[25] Amazon. "Dow Corning Vacuum Lubricant 5.3oz Tube".
<https://www.amazon.com/Dow-Corning-Vacuum-Lubricant-5-3oz/dp/B001UHMNWO>

[26] Micropulverización. "Llave corte alta presión 3/8".
<http://www.micropulverizacion.com/accesorios/80-llave-corte-alta-presion-38.html>

[27] SMC Pneumatics. "SMC PSE530-M5 pressure switch".
<http://www.smc-pneumatics.com/PSE530-M5.html>

[28] SMC Pneumatics. "SMC PSE200-A Controller, pressure sensor".
<http://www.smc-pneumatics.com/PSE200-A.html>

[29] Ali Express. "Agua negro compresor de aire regulador neumático Gauge".
<https://es.aliexpress.com/item/Black-Water-Air-Compressor-Filter-Regulator-w-Pneumatic-Gauge/32438024009.html?spm=2114.43010208.4.80.pKwR12>

[30] Fuel Cell Store. "Nafion 212". <http://www.fuelcellstore.com/nafion-212>

